

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-216970

(P2001-216970A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	Z 5 H 0 2 9
	4/58		5 H 0 5 0
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-32821 (P2000-32821)

(22) 出願日 平成12年2月4日 (2000.2.4)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 畑ヶ 真次

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 山口 晃

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

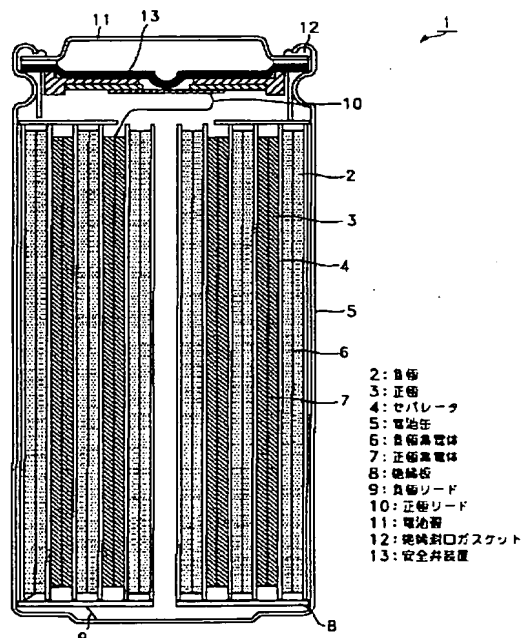
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温環境下で充放電された場合であっても、容量が高い非水電解質電池の提供。

【解決手段】 正極2と、負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極3と、電解質とを備える非水電解質電池。鱗片状炭素は、負極材料中に0.1重量%以上、20重量%以下の範囲で含有され、カーボンブラックは、負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有され、電解質は、非水電解液である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、

負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極と、

電解質とを備えることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記鱗片状炭素は、負極材料中に0.1重量%以上、20重量%以下の範囲で含有されることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記カーボンブラックは、負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記電解質は、非水電解液であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と、負極活物質を有する負極と、電解質とを備える非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子技術のめざましい進歩により、電子機器の小型化、軽量化が次々と実現している。これに伴い、各種電子機器の電源となる電池に対して、小型化、軽量化及び高エネルギー密度化が要求されている。

【0003】現在、一般に用いられている電池としては、鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系二次電池が主流となっている。これらの電池は、最低限必要とされるサイクル特性を備えているものの、所望の電池重量の実現やエネルギー密度の向上が困難である。

【0004】このため、正極活物質として放電電圧の高い LiCoO_2 に代表されるリチウム含有複合酸化物を用い、負極材料としてリチウム或いはリチウム合金等を用いる非水電解液二次電池が検討されている。

【0005】負極材料としてリチウム或いはリチウム合金等を用いる非水電解液二次電池は、自己放電が少なく、軽量であるという優れた特性を有しているが、充放電サイクルの進行に伴い、負極からリチウムがデンドライト状に結晶成長して正極に到達し、電池内部でショートが生じるという欠点を持つ。このため、負極材料としてリチウム或いはリチウム合金等を用いる非水電解液二次電池では、実用的な急速充放電ができない。

【0006】そこで、負極活物質として炭素材料等を用い、負極材料層間へのリチウムのドーブ/脱ドーブを負極反応に利用した非水電解質電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）が注目されている。リチウムイオン二次電池は、充放電サイクルの進行に伴い負極にリチウムが析出することがなく、良好なサイクル特性を示す。このような特性を備えるので、リチウムイオン二次電池は研究開発が盛んになされて、実用化されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウ

ムイオン二次電池の負極には、絶縁体である結着剤に絡め取られているため電氣的に孤立しており、充放電反応に寄与できない負極活物質が存在している。このため、負極は、本来の容量を十分に引き出すことができず、リチウムイオン二次電池としては、本来のエネルギー密度を十分に引き出すことができないという問題があった。

【0008】また、最近では、リチウムイオン二次電池は常温環境下のみならず、低温環境下で使用される電子機器の駆動用電源として用いられることが多くなっている。しかしながら、従来のリチウムイオン二次電池が低温環境下において使用された場合、負極におけるリチウムイオンの拡散が滞るため、内部抵抗が増加して分極が生じることがある。その結果、リチウムイオン二次電池は、所望の電池容量が実現されないという問題があった。

【0009】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、低温環境下で充放電された場合でも、電池容量が高い非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極と、負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極と、電解質とを備えることを特徴とする。

【0011】以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池では、鱗片状炭素が負極活物質の粒子間に介在し、負極活物質粒界の導電性を高めている。これにより、負極に存在する全ての負極活物質が、例えば結着剤に絡め取られていたとしても電氣的に孤立することが無くなり充放電反応に寄与する。従って、非水電解質電池は、負極が本来の容量を引き出すことができるものとなる。

【0012】また、カーボンブラックが負極活物質と鱗片状炭素との間に介在して、負極における電解質の保液性を高める。これにより、非水電解質電池は、低温環境下において充放電される場合であっても、負極活物質の粒子間に存在する限られた空隙でのイオン伝導が速やかになり、リチウムイオンのドーブ/脱ドーブ反応が円滑に行われるので、内部抵抗が低減し、分極が防止される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解質電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0014】本発明を適用した非水電解液二次電池1は、いわゆるリチウムイオン二次電池であり、図1に示すように、帯状の負極2と帯状の正極3とがセパレータ4を介して積層され、長手方向に巻回されてなる渦巻型の電極体が電池缶5に装填され、非水電解液が電池缶5に注入されてなる。

【0015】負極2は、負極活物質を含有する負極材料を、結着剤とともに混合して調製された負極合剤を負極集電体6上に塗布して乾燥させたものである。

【0016】そして、本発明においては、この負極材料は鱗片状炭素とカーボンブラックとを含有してなる。

【0017】鱗片状炭素としては、天然黒鉛や、石炭やピッチ等の有機材料を炭素化した後に高温処理を施した人造黒鉛を、粉碎して分級したものが用いられる。

【0018】天然黒鉛は、その殆どが鉱石として産出される。産地としては、中国、マダガスカル、セイロン、メキシコ、ブラジル等が挙げられる。これらの鉱石は、電気化学的に溶解して電池に悪影響を及ぼす虞のある黒鉛以外の無機不純物、例えば金属元素等とを含有している。このため、鉱石はそのままでは使用されず、溶媒中に溶解されて、無機不純物を除去される。この溶媒としては、弗化水素や塩化水素等を含む無機の酸性水溶液、有機酸を含む水溶液、カセイソーダ等を含む無機のアルカリ性水溶液、塩基性有機物を含む水溶液、有機系溶媒等が挙げられる。

【0019】人造黒鉛は、石炭やピッチ等の有機材料を出発原料として生成されたものである。

【0020】ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、木材乾留時に生成するものが用いられる。

【0021】また、ピッチの原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂や、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ベリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物及びその他の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）或いは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フトラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物及びその他の誘導体等が挙げられる。

【0022】これらの石炭やピッチ等の有機材料は、窒素等の不活性ガス気流中、300～700℃で炭化された後、不活性ガス気流中、昇温速度が毎分1～100℃、到達温度が900～1500℃、到達温度での保持時間が0～30時間という条件下で焼されることにより、易黒鉛化性炭素材料となる。更に、2000℃以上、好ましくは2500℃以上の温度で熱処理されることにより、所望の粒状炭素となる。なお、炭化や焼は、場合によって省略することも可能である。

【0023】上述したような天然黒鉛或いは人造黒鉛は、結晶性が高いことが好ましい。結晶性が高い人造黒

鉛は、電子伝導性により優れているとともに、粉碎等により容易に鱗片形状となる。また、より平板である鱗片状炭素を得るためには、ファンデルワールス力で弱く結合した炭素六角網平面から剥がれることが好ましい。

【0024】鱗片状炭素は、負極材料中に0.1重量%以上、20重量%以下の範囲で含有されることが好ましく、0.2重量%以上、8重量%以下の範囲で含有されていることがより好ましく、0.2重量%以上、4重量%以下の範囲で含有されていることが最も好ましい。

【0025】鱗片状炭素が負極材料中に0.1重量%より少なく含有されている場合、負極活物質粒界の導電性を十分に高めることができないので、非水電解液二次電池1としては、所望の電池容量が達成されない虞がある。一方、鱗片状炭素が負極材料中に20重量%より多く含有されている場合、負極2中の負極活物質量が少なくなるので、非水電解液二次電池1としては、電池容量が低下する虞がある。

【0026】従って、鱗片状炭素は、負極材料中に0.1重量%以上、20重量%以下の範囲で含有されることにより、全ての負極活物質に電子伝導性をほぼ確実に与えることができる。これにより、負極2は、負極活物質が結着剤に絡め取られていたとしても電氣的に孤立することが無くなるので本来の容量を十分に引き出すことができ、この負極2を有する非水電解液二次電池1は、高容量が実現される。

【0027】この鱗片状炭素は、X線回折法により得られる(002)面間隔が0.3360nm未満であることが好ましく、(002)面のC軸結晶子厚みが100nm以上であることが好ましい。また、JISK-1469に記載される方法により測定された嵩密度が0.4g/cm³以下であることが好ましい。また、平均粒径は0.5～50μmであり、平均厚さは0.01～1μmであることが好ましい。

【0028】カーボンブラックとしては、原料炭化水素が熱分解法により生成されたものや、不完全燃焼法により生成されたものを用いる。具体的に、生成されるカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。なお、熱分解法としては、サーマル法、アセチレン分解法等が挙げられる。不完全燃焼法としては、コンタクト法、ランプ・末煙法、ガスファーネス法、オイルファーネス法等が挙げられる。

【0029】このカーボンブラックは、負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されることが好ましく、0.1重量%以上、1.5重量%以下の範囲で含有されていることがより好ましく、0.2重量%以上、1.0重量%以下の範囲で含有されていることが最も好ましい。

【0030】カーボンブラックが負極材料中に0.02重量%より少なく含有されている場合、負極2中に電解

液を十分に保液することができないので、非水電解液二次電池1としては、低温環境下で使用された場合、所望の電池容量が達成されない虞がある。一方、カーボンブラックが負極材料中に2重量%より多く含有されている場合、負極2中の負極活物質量が少なくなるので、非水電解液二次電池1としては、電池容量が低下する虞がある。

【0031】従って、カーボンブラックは、負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されることにより、負極2に十分な電解液を保液することができる。これにより、負極2は、負極活物質の粒子間に存在する限られた空隙でのイオン伝導がより速やかになり、リチウムイオンのドーブ/脱ドーブ反応がより円滑に行われるので、内部抵抗がより低減し、分極が確実に防止される。従って、非水電解質二次電池は、例えば低温環境下で充放電を繰り返されたとしても、高容量が実現される。

【0032】カーボンブラックの平均粒径は、0.1 μ m以下であることが好ましい。カーボンブラックの平均粒径が0.1 μ mより大きい場合、負極材料中における嵩密度が小さくなるので、負極2に電解液を十分に保液できない虞がある。

【0033】負極材料は以上のような鱗片状炭素とカーボンブラックとを混合して構成されるが、鱗片状炭素とカーボンブラックとの混合比（鱗片状炭素/カーボンブラック）は、重量比で、0.5以上50以下であることが好ましく、0.4以上16以下であることがより好ましく、0.5以上10以下であることが最も好ましい。鱗片状炭素の混合比がこの範囲を下回る場合には導電性が不足する可能性があり、カーボンブラックの混合比がこの範囲を下回る場合には負極2に電解液を保持する作用が十分に得られない可能性がある。

【0034】負極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能な炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物等が用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類等が挙げられ、具体的には、熱分解炭素類、コークス類、（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、及び活性炭等が挙げられる。

【0035】なお、高結晶性炭素材料の黒鉛類は、結晶性の低い難黒鉛化性炭素材料と比較すると真密度が高いため、この黒鉛類を負極材料として用いた負極2は、活物質の充填密度がより高く、より高エネルギー密度である電池を実現できる。また、この黒鉛類を負極材料とする非水電解液二次電池1は、高エネルギー密度を有すると共に、放電カーブが平坦であるため電子機器での電圧変化に際してエネルギーロスがないといった長所も有す

る。

【0036】負極2に含有される結着剤としては、通常この種の電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。また、負極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加してもよい。

【0037】正極3は、正極活物質と結着剤とを含む正極合剤を正極集電体7上に塗布し、乾燥させたものである。

【0038】正極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能であり、十分な量のリチウムを含んでいる従来公知の正極材料であれば、何れであっても良い。具体的には、一般式 $LiMO_2$ （但し、MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiのうち少なくとも1種類を含有する。）で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物等を用いることが好ましい。

【0039】正極3に含有される結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。また、正極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加してもよい。

【0040】非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解させて調製したものである。

【0041】非水溶媒は、負極材料として高結晶性炭素材料の黒鉛類等を用いる場合には、比較的誘電率が高く、分解されにくいエチレンカーボネート（以下、ECと称する。）等を主溶媒とし、導電率を向上させて電流特性を改善するために複数の低粘度溶媒を含有する。また、主溶媒としては、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物を用いても良い。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称である鎖状炭酸エステルや、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル等が挙げられる。これらの低粘度溶媒は1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0042】また、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物等に対して、その一部を第2成分溶媒で置換することにより、より良好な特性が得られる。この第2成分溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチルー1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。

【0043】電解質としては、非水溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$

6、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられる。特に、電解質として LiPF_6 を用いることが好ましい。これらの電解質は、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0044】電池缶5の材質としては、Fe、Ni、ステンレス、Al、Ti等が挙げられる。この電池缶5には、電池の充放電にともなう電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、メッキ等が施されていても良い。

【0045】以上のように構成された非水電解液二次電池1を作製する際には、まず、上述のようにして得られる帯状の負極2と帯状の正極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して積層され、長手方向に多数回巻き回されてなる渦巻型の電極体を作製する。

【0046】次に、電極体を、底部に絶縁板8が挿入されており、内側にニッケルメッキが施されている鉄製の電池缶5に収納する。そして負極2の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード9の一端を負極2に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極2と導通をもつこととなり、非水電解質電池の外部負極となる。また、正極3の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード10の一端を正極3に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋11と電気的に接続する。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋11は正極3と導通をもつこととなり、非水電解質電池の外部正極となる。

【0047】そして、この電池缶5の中に電解質を非水溶媒に溶解させて調製した非水電解液を注入した後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット12を介して電池缶5をかしめることにより、電池蓋11が固定された円筒型の非水電解質二次電池1が作製される。

【0048】なお、この非水電解質二次電池1は、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0049】以上のように作製された非水電解液二次電池1は、負極2が負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有するので、例えば低温環境下で充放電をされた場合でも、電池容量が高い。

【0050】また、非水電解液二次電池1は、鱗片状炭素が負極材料中に0.1重量%以上、20重量%以下の範囲で含有されていることにより、負極2が本来の容量を十分に引き出すことができるので、より電池容量が高い。

【0051】更に、非水電解液二次電池1は、カーボンブラックが負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されていることにより、内部抵抗がよ

り低減し、分極が確実に防止されるので、低温環境下で充放電を繰り返された場合でも、電池容量が高い。

【0052】なお、上述した実施の形態では、電解質として非水電解液を用いた非水電解液二次電池を例に挙げて説明したが、本発明に係る非水電解質電池はこれに限定されるものではなく、電解質として固体電解質やゲル状の電解質を用いることも可能であり、一次電池についても適用可能である。また、本発明に係る非水電解質電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明に係る非水電解液電池について、具体的な実験結果に基づいて説明する。なお、ここでは実施例及び比較例として、非水電解液二次電池を複数作製した。

【0054】<実験1>実験1は、負極材料の相違による非水電解液二次電池の容量の違いを評価した。

【0055】実施例1

負極の作製方法は、以下の通りである。

【0056】まず、負極活物質を作製した。はじめに、フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダーとなるコールタール系ピッチを30重量部加え、約100℃にて混合した後に圧縮成型することで、炭素成型体の前駆体を得た。そして、この前駆体を1000℃以下で熱処理して炭素成型体とした後に、200℃以下で溶融させたバインダーピッチを含浸させて、更に1000℃以下で熱処理するという、ピッチ含浸/焼成工程を数回繰り返した。更に、この炭素成型体を不活性雰囲気中、2700℃にて熱処理することで黒鉛化成型体を得た後に、これを粉砕分級することで試料粉末とした。

【0057】なお、この黒鉛化成型体は、X線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔が0.337nmであり、(002)回折線から計算されるC軸結晶子厚みが50.0nmであった。また、ブタノールを溶媒とするピクノメータ法による真密度が2.23g/cm³であり、高密度が0.83g/cm³であり、ブルナウアーエメットテラー法による比表面積が4.4m²/gであった。また、レーザ回折法による粒度分布の平均粒径が31.2μmであり、累積10%粒径が12.3μmであり、累積50%粒径が29.5μmであり、累積90%粒径が53.7μmであり、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が7.1kgf/mm³であった。

【0058】次に、負極活物質である黒鉛化成型体の試料粉末(98.5重量%)と、鱗片状炭素(1.0重量%)と、カーボンブラックとしてアセチレンブラック(0.5重量%)とを混合してなる負極材料を調製した。なお、鱗片状炭素としては、商品名:KS-15(ロンザ社製)を用いた。

【0059】更に、上記負極材料を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して負極合剤を調製した後に、N-メチルピロリドン中に分散させて負極合剤スラリーとした。そして、この負極合剤スラリーを負極集電体となる厚さが10 μ mである帯状の銅箔に均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型した後にスリットすることで、帯状の負極を作製した。

【0060】正極の作製方法は、以下の通りである。

【0061】先ず、正極活物質としては、炭酸リチウムを0.5モルと炭酸コバルトを1モルとを混合し、空气中、900℃で5時間焼成することで、LiCoO₂を合成した。なお、得られた材料についてX線回折測定を行い、ピークがJCPDSファイルに登録されたLiCoO₂のデータと一致していることを確認した。

【0062】次に、LiCoO₂を粉碎してレーザ回折法で得られる累積50%粒径が15 μ mであるLiCoO₂粉末とした後に、このLiCoO₂粉末(95重量%)と、炭酸リチウム粉末(5重量%)とを混合して混合粉末とした。そして、混合粉末を91重量部と、導電剤として鱗片状黒鉛を6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製した後に、N-メチルピロリドン中に分散させて正極合剤スラリーとした。

【0063】そして、この正極合剤スラリーを、正極集電体となる厚さが20 μ mである帯状のアルミニウム箔に均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型した後にスリットすることで、帯状の正極を作製した。

【0064】上述のようにして作製した帯状の負極と帯状の正極とを、厚さが25 μ mであり微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ4を介して、負極、セパレータ4、正極、セパレータ4の順に積層した後に多数回巻き回すことで、外径18mmである渦巻型の電極体を作製した。

【0065】次に、この電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶に収納した。そして、電極体上下両面に絶縁板を配設し、アルミニウム製の正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接し、ニッケル製の負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【0066】そして、電池缶の中に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1対1で混合した溶液にLiBF₄を1mol/lとなるように溶解した電解

液を注入した。次いで、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置、PTC素子並びに電池蓋を固定し、電池内の気密性を保持させた。

【0067】以上のようにして、直径が18mm、高さが65mmである円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0068】比較例1

負極活物質のみからなる負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0069】比較例2

負極活物質(99.5重量%)と、カーボンブラック(0.5重量%)とを混合してなる負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0070】比較例3

負極活物質(99.0重量%)と、鱗片状炭素(1.0重量%)とを混合してなる負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0071】以上のようにして作製された実施例1及び比較例1～比較例3の非水電解液二次電池に対して、先ず、23℃環境下において、充電電流を0.5Aとして終止電圧が4.2Vまで4時間の定電流充電を行った。そして、23℃環境下において、放電電流を0.3Aとして終止電圧が2.75Vまでの定電流放電を行い、初期電池容量を測定した。

【0072】次に、23℃環境下において、充電電流を1.0Aとして終止電圧が4.2Vまで2.5時間の定電流充電を行った。その後、23℃環境下において3時間放置した後に、周波数を1KHz、印加電圧を10mVとして交流インピーダンスを測定し、電池の内部抵抗を測定した。

【0073】更に、-25℃環境下において、放電電流を0.7Aとして終止電圧が2.75Vまでの定電流放電を行い、-25℃での電池容量を測定した。

【0074】以上の測定結果と、負極材料中における鱗片状炭素及びカーボンブラックの含有量とを合わせて表1に示す。

【0075】

【表1】

	鱗片状炭素 (重量%)	カーボンブラック (重量%)	内部抵抗 (m Ω)	初期電池容量 (Wh)	-26℃での 電池容量(Wh)
実施例1	1.0	0.5	55	5.32	1.90
比較例1	0	0	86	5.00	1.50
比較例2	0	0.5	71	4.95	1.79
比較例3	1.0	0	81	5.21	1.48

【0076】表1から明らかなように、負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極を備える実施例1の非水電解液二次電池は、内部

抵抗が低減し、初期電池容量が高く、-25℃での電池容量も高いことがわかった。

【0077】これに対し、負極活物質のみからなる負極

材料を有する負極を備える比較例1の非水電解質二次電池は、内部抵抗が高く、初期電池容量が低く、 -25°C での電池容量も低いことがわかった。また、負極活物質とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極を備える比較例2の非水電解液二次電池は、内部抵抗が低減し、 -25°C での電池容量が改善されているが、初期電池容量が低いことがわかった。更に、負極活物質と鱗片状炭素とからなる負極材料を有する負極を備える比較例3の非水電解液二次電池は、初期電池容量が向上しているが、内部抵抗が高く、 -25°C での電池容量が低いことがわかった。

【0078】従って、非水電解液二次電池は、負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極を備えることにより、低温環境下で充放電される場合であっても、容量が高いことがわかった。

【0079】＜実験2＞実験2は、負極材料中に含有さ

せるカーボンブラックの含有量を一定とし、鱗片状炭素の含有量を変化させた場合の電池特性を評価した。

【0080】実施例2～実施例9

カーボンブラックを0.5重量%混合とし、負極活物質と鱗片状炭素とを表2に示すように混合した負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0081】以上のようにして作製した実施例2から実施例9の非水電解液二次電池について、初期電池容量、電池の内部抵抗、 -25°C での電池容量を、上述した方法と同様にして測定した。

【0082】以上の測定結果と、負極材料中における鱗片状炭素及びカーボンブラックの含有量とを合わせて表2に示す。

【0083】

【表2】

	負極活物質 (重量%)	鱗片状炭素 (重量%)	カーボンブラック (重量%)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	初期電池容量 (Wh)	-25°C での 電池容量(Wh)
実施例2	99.4	0.1	0.5	65	5.06	1.83
実施例3	99.3	0.2	0.5	62	5.16	1.86
実施例4	99.0	0.5	0.5	58	5.27	1.89
実施例5	98.0	1.5	0.5	53	5.37	1.90
実施例6	95.5	4.0	0.5	51	5.37	1.85
実施例7	81.5	8.0	0.5	50	5.30	1.78
実施例8	79.5	20	0.5	49	5.03	1.50
実施例9	69.5	30	0.5	48	4.80	1.16

【0084】表2より、負極材料中に鱗片状炭素が0.1重量%含有されている実施例2の非水電解液二次電池は、負極材料中に鱗片状炭素が含有されていない比較例2(表1)の非水電解液二次電池と比較すると、内部抵抗が低減し、初期電池容量が高く、 -25°C での電池容量も高いことがわかった。

【0085】また、負極材料中に鱗片状炭素が20重量%含有されている実施例8の非水電解液二次電池は、負極材料中に鱗片状炭素が30重量%含有されている実施例9の非水電解液二次電池と比較すると、初期電池容量がより高く、 -25°C での電池容量がより高いことがわかった。

【0086】従って、非水電解液二次電池は、鱗片状炭素が負極材料中に0.1重量%以上、20重量%以下の範囲で含有されていることにより、負極が本来の容量をより引き出すことができるので、電池容量がより高いことがわかった。

【0087】＜実験3＞実験3は、負極材料中に含有させる鱗片状炭素の含有量を一定とし、カーボンブラックの含有量を変化させた場合の電池特性を評価した。

【0088】実施例10～実施例16

鱗片状炭素を1.0重量%混合とし、負極活物質とカーボンブラックとを表3に示すように混合した負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0089】以上のようにして作製した実施例10から実施例16の非水電解液二次電池について、初期電池容量、電池の内部抵抗、 -25°C での電池容量を、上述した方法と同様にして測定した。

【0090】以上の測定結果と、負極材料中における鱗片状炭素及びカーボンブラックの含有量とを合わせて表3に示す。

【0091】

【表3】

	負極活物質 (重量%)	鱗片状炭素 (重量%)	カーボンブラック (重量%)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	初期電池容量 (Wh)	-25°C での 電池容量(Wh)
実施例10	98.98	1.0	0.02	72	5.24	1.65
実施例11	98.9	1.0	0.1	65	5.28	1.78
実施例12	98.8	1.0	0.2	60	5.30	1.85
実施例13	98.0	1.0	1.0	49	5.32	1.91
実施例14	97.5	1.0	1.5	46	5.29	1.90
実施例15	97.0	1.0	2.0	44	5.23	1.86
実施例16	96.0	1.0	3.0	42	5.07	1.75

【0092】表3より、負極材料中にカーボンブラックが0.02重量%含有されている実施例10の非水電

液二次電池は、負極材料中にカーボンブラックが含有されていない比較例3(表1)の非水電解液二次電池と比

較すると、内部抵抗が低減し、初期電池容量が高く、 -25°C での電池容量が高いことがわかった。

【0093】また、負極材料中にカーボンブラックが2.0重量%含有されている実施例15の非水電解液二次電池は、負極材料中にカーボンブラックが3.0重量%含有されている実施例16の非水電解液二次電池と比較すると、初期電池容量がより高く、 -25°C での電池容量がより高いことがわかった。

【0094】従って、非水電解液二次電池は、カーボンブラックが負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されることにより、内部抵抗がより低減して分極が確実に防止されるので、低温環境下で充放電された場合であっても、電池容量がより高いことがわかった。

【0095】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解質電池は、正極と、負極活物質と鱗片状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極と、電解質とを備えているので、例えば低温環境下で充放電をされた場合でも、電池容量が高い。

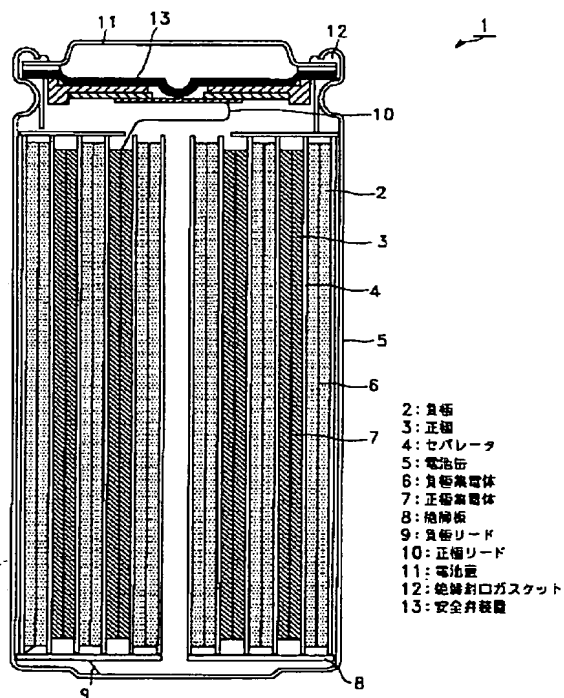
【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型の非水電解液二次電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

10 非水電解液二次電池、2 負極、3 正極、4 セパレータ、5 電池缶、6 負極集電体、7 正極集電体、8 絶縁板、9 負極リード、10 正極リード、11 電池蓋、12 絶縁封ロガスケット、13 安全弁装置、14 PTC素子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小丸 篤雄
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

45 (72)発明者 井本 浩
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL08
 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14
 DJ08 EJ04 HJ01
 5H050 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09
 CB08 CB09 DA10 EA10 HA01 05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-216970

(43)Date of publication of application : 10.08.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/62
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-032821

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 04.02.2000

(72)Inventor : HATAKE SHINJI
YAMAGUCHI AKIRA
KOMARU TOKUO
IMOTO HIROSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery having high capacity even when charged or discharged under low-temperature circumstances.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte battery comprises a positive electrode 2, a negative electrode 3 having a negative electrode material consisting of a negative electrode active material, flaky carbon and carbon black, and an electrolyte. The negative electrode material contains 0.1% by weight or more and 20% by weight or less of the flaky carbon and 0.02% by weight or more and 2% by weight or less of the carbon black. The electrolyte is a nonaqueous electrolyte.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte cell characterized by having the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a positive electrode, a negative-electrode active material and scale-like carbon, and carbon black, and an electrolyte.

[Claim 2] The above-mentioned scale-like carbon is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by containing in a negative-electrode ingredient in 0.1 % of the weight or more and 20% of the weight or less of the range.

[Claim 3] The above-mentioned carbon black is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by containing in a negative-electrode ingredient in 0.02 % of the weight or more and 2% of the weight or less of the range.

[Claim 4] The above-mentioned electrolyte is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by being nonaqueous electrolyte.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte cell equipped with a positive electrode, the negative electrode which has a negative-electrode active material, and an electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] By remarkable advance of an electronic technique, miniaturization of electronic equipment and lightweight-ization are realized one after another. In connection with this, a miniaturization, lightweight-izing, and high energy consistency-ization are demanded from the cell used as the power source of various electronic equipment.

[0003] As current and a cell generally used, water-solution system rechargeable batteries, such as a lead cell and a nickel cadmium battery, are in use. Although these cells are equipped with the cycle property needed at worst, implementation of desired cell weight and improvement in energy density are difficult for them.

[0004] For this reason, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using a lithium or a lithium alloy as a negative-electrode ingredient is examined using the lithium content multiple oxide represented by LiCoO_2 with discharge voltage high as positive active material.

[0005] Although the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using a lithium or a lithium alloy as a negative-electrode ingredient has little self-discharge and has the outstanding property of being lightweight, with advance of a charge-and-discharge cycle, a lithium carries out crystal growth of it to the shape of a dendrite from a negative electrode, it reaches a positive electrode, and has the fault that short-circuit arises inside a cell. For this reason, practical rapid charge and discharge are not made in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using a lithium or a lithium alloy as a negative-electrode ingredient.

[0006] Then, the nonaqueous electrolyte cell (the so-called rechargeable lithium-ion battery) which used the dope / dedope of the lithium of a between [negative-electrode ingredient layers] for the negative-electrode reaction attracts attention, using a carbon material etc. as a negative-electrode active material. A lithium does not deposit in a negative electrode with advance of a charge-and-discharge cycle, and a rechargeable lithium-ion battery shows a good cycle property. Since it has such a property, researches and developments are made briskly and the rechargeable lithium-ion battery is put in practical use.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since it be involved in the binder which is an insulator, it is electrically isolated to the negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery, and the negative-electrode active material which cannot be contributed to a charge-and-discharge reaction exists in it. For this reason, the negative electrode could not fully pull out an original capacity, but had the problem that original energy density could not fully be pulled out, as a rechargeable lithium-ion battery.

[0008] Moreover, recently, it is used by the rechargeable lithium-ion battery more often as a power source for a drive of the electronic equipment used not only the bottom of an ordinary temperature environment but under a low-temperature environment. However, since diffusion of

the lithium ion in a negative electrode is overdue when the conventional rechargeable lithium-ion battery is used for the bottom of a low-temperature environment, internal resistance may increase and polarization may arise. Consequently, the rechargeable lithium-ion battery had the problem that desired cell capacity was not realized.

[0009] This invention aims at offering a nonaqueous electrolyte cell with a high cell capacity, even when it is proposed in view of such the conventional actual condition and charge and discharge are carried out under a low-temperature environment.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention is characterized by having the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a positive electrode, a negative-electrode active material and scale-like carbon, and carbon black, and an electrolyte.

[0011] by the nonaqueous electrolyte cell looked like [this invention constituted as mentioned above], scale-like carbon intervenes between the particles of a negative-electrode active material, and is raising the conductivity of a negative-electrode active material grain boundary. It is lost that they are electrically isolated by this though all the negative-electrode active materials that exist in a negative electrode should coil around a binder, and it contributes to a charge-and-discharge reaction. Therefore, a nonaqueous electrolyte cell can pull out the capacity of original [negative electrode].

[0012] Moreover, carbon black intervenes between a negative-electrode active material and scale-like carbon, and raises the solution retention of the electrolyte in a negative electrode. Thereby, since the ionic conduction in the limited opening which exists between the particles of a negative-electrode active material becomes prompt and the dope / dedope reaction of a lithium ion are smoothly performed even if a nonaqueous electrolyte cell is the case where charge and discharge are carried out to the bottom of a low-temperature environment, internal resistance decreases and polarization is prevented.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention is explained to a detail, referring to a drawing.

[0014] As the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 which applied this invention is the so-called rechargeable lithium-ion battery and is shown in drawing 1 , the laminating of the band-like negative electrode 2 and the band-like positive electrode 3 is carried out through a separator 4, the cell can 5 is loaded with the electrode object of the eddy coil former which it comes to wind around a longitudinal direction, and it comes to pour nonaqueous electrolyte into the cell can 5.

[0015] the negative electrode which the negative electrode 2 mixed the negative-electrode ingredient containing a negative-electrode active material with the binder, and was prepared -- a mixture is applied on the negative-electrode charge collector 6, and is dried.

[0016] And in this invention, this negative-electrode ingredient comes to contain scale-like carbon and carbon black.

[0017] What ground and classified the artificial graphite which performed high temperature processing as scale-like carbon after carbonizing organic materials, such as a natural graphite, coal, and a pitch, is used.

[0018] As for a natural graphite, the most is produced as an ore. China, Madagascar, Ceylon, Mexico, Brazil, etc. are mentioned as a place of production. These ores contain inorganic

impurities other than a graphite with a possibility of dissolving electrochemically and having a bad influence on a cell, for example, a metallic element etc. For this reason, if it remains as it is, it is not used, but it dissolves into a solvent, and an ore is removed in an inorganic impurity. The alkaline inorganic water solution which contains the inorganic aqueous acids containing hydrogen fluoride, a hydrogen chloride, etc., the water solution containing an organic acid, caustic soda, etc. as this solvent, the water solution containing the basic organic substance, an organic system solvent, etc. are mentioned.

[0019] An artificial graphite is generated considering organic materials, such as coal and a pitch, as a start raw material.

[0020] What is obtained as a pitch by actuation of distillation (vacuum distillation, atmospheric distillation, steam distillation), a heat polycondensation, an extract, a chemistry polycondensation, etc. from the tar obtained by elevated-temperature pyrolyses, such as a coal tar, an ethylene bottom oil, and a crude oil, asphalt, etc., and the thing to generate at the time of wood dry distillation are used.

[0021] As a raw material of a pitch, moreover, polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate, Polyvinyl butyrate, 3, and 5-dimethylphenol resin and naphthalene, A phenanthrene, an anthracene, triphenylene, a pyrene, perylene, condensed multi-ring hydrocarbon compounds, such as pentaphene and pentacene, and other derivatives (for example, these carboxylic acids --) Mixture or acenaphthylenes, such as a carboxylic anhydride and carboxylic acid imide, Condensation heterocyclic compounds, such as Indore, an iso indole, a quinoline, an isoquinoline, quinoxaline, phthalazine, a carbazole, an acridine, phenazine, and phenanthridine, other derivatives, etc. are mentioned.

[0022] Organic materials, such as these coal, pitches, etc., turn into a graphitizing carbon ingredient among an inert gas air current by carrying out calcining under the conditions of [programming rate / temperature / per minute 1-100 °C and / attainment] 0 - 30 hours in the holding time in 900-1500 °C and attainment temperature, after being carbonized at 300-700 °C, among inert gas air currents, such as nitrogen, and. Furthermore, 2000 °C or more become desired granular carbon by heat-treating at the temperature of 2500 °C or more preferably. In addition, carbonization and calcining can also be omitted by the case.

[0023] To a natural graphite or an artificial graphite which was mentioned above, it is desirable that crystallinity is high. The artificial graphite with high crystallinity serves as a scale configuration easily by grinding etc. while it is excellent with electronic conduction nature. Moreover, in order to obtain more monotonous scale-like carbon, it is desirable to separate from the carbon hex-steel flat surface weakly combined by Van der Waals force.

[0024] It is desirable to contain in a negative-electrode ingredient in 0.1 % of the weight or more and 20% of the weight or less of the range, as for scale-like carbon, it is more desirable to contain in 0.2 % of the weight or more and 8% of the weight or less of the range, and it is most desirable to contain in 0.2 % of the weight or more and 4% of the weight or less of the range.

[0025] Since the conductivity of a negative-electrode active material grain boundary cannot fully be raised when scale-like carbon contains in the negative-electrode ingredient fewer than 0.1 % of the weight, there is a possibility that a desired cell capacity may not be attained, as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1. Since the amount of negative-electrode active materials in a negative electrode 2 decreases on the other hand when scale-like carbon contains more mostly in a negative-electrode ingredient than 20 % of the weight, there is a possibility that cell capacity may fall, as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1.

[0026] Therefore, scale-like carbon can give electronic conduction nature almost certainly to all negative-electrode active materials by containing in a negative-electrode ingredient in 0.1 % of the weight or more and 20% of the weight or less of the range. Thereby, though a negative-electrode active material should coil around a binder, since being isolated electrically is lost, a negative electrode 2 can fully pull out an original capacity, and as for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 which has this negative electrode 2, high capacity is realized.

[0027] As for this scale-like carbon, it is desirable that it is [good **** and C shaft microcrystal thickness of a field (002)] 100nm or more that the spacing acquired by the X-ray diffraction method (002) is less than 0.3360nm. Moreover, it is desirable that the bulk density measured by the approach indicated by JIS K-1469 is 0.4g /cm³ or less. Moreover, mean particle diameter is 0.5-50 micrometers, and, as for average thickness, it is desirable that it is 0.01-1 micrometer.

[0028] As carbon black, that by which coal-for-coke-making-ized hydrogen was generated with the thermal decomposition method, and the thing generated by the incomplete combustion method are used. Concretely, as carbon black generated, acetylene black, ketchen black, thermal black, furnace black, etc. are mentioned. In addition, as a thermal decomposition method, thermal **, an acetylene part solution method, etc. are mentioned. As an incomplete combustion method, a smoke method, the gas furnace method, the oil furnace method, etc. are mentioned the contacting method, a lamp, and an end.

[0029] It is desirable to contain in a negative-electrode ingredient in 0.02 % of the weight or more and 2% of the weight or less of the range, as for this carbon black, it is more desirable to contain in 0.1 % of the weight or more and 1.5% of the weight or less of the range, and it is most desirable to contain in 0.2 % of the weight or more and 1.0% of the weight or less of the range.

[0030] Since liquid retaining of the electrolytic solution cannot fully be carried out into a negative electrode 2 when carbon black contains in the negative-electrode ingredient fewer than 0.02 % of the weight, when used under a low-temperature environment, there is a possibility that a desired cell capacity may not be attained, as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1. Since the amount of negative-electrode active materials in a negative electrode 2 decreases on the other hand when carbon black contains more mostly in a negative-electrode ingredient than 2 % of the weight, there is a possibility that cell capacity may fall, as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1.

[0031] Therefore, carbon black can carry out liquid retaining of sufficient electrolytic solution for a negative electrode 2 by containing in a negative-electrode ingredient in 0.02 % of the weight or more and 2% of the weight or less of the range. Thereby, since the ionic conduction in the limited opening where a negative electrode 2 exists between the particles of a negative-electrode active material becomes more prompt and the dope / dedope reaction of a lithium ion are performed more smoothly, internal resistance decreases more and polarization is prevented certainly. Therefore, high capacity is realized even if a nonaqueous electrolyte rechargeable battery has charge and discharge repeated for example, under a low-temperature environment.

[0032] As for the mean particle diameter of carbon black, it is desirable that it is 0.1 micrometers or less. Since the bulk density in a negative-electrode ingredient becomes small when the mean particle diameter of carbon black is larger than 0.1 micrometers, there is a possibility that the liquid retaining of the electrolytic solution cannot fully be carried out to a negative electrode 2.

[0033] Although a negative-electrode ingredient mixes above scale-like carbon and carbon black and it is constituted, it is desirable that it is 0.5 or more and 50 or less, it is a weight ratio and it is [as for the mixing ratio (scale-like carbon / carbon black) of scale-like carbon and carbon black it

is more desirable that it is 0.4 or more and 16 or less, most desirable [a mixing ratio] that it is 0.5 or more ten or less. When the mixing ratio of scale-like carbon is less than this range, conductivity may be insufficient, and when the mixing ratio of carbon black is less than this range, the operation which holds the electrolytic solution to a negative electrode 2 may not fully be acquired.

[0034] As a negative-electrode active material, the carbon material in which a dope / dedope of a lithium are possible, a crystalline substance, a noncrystalline metallic oxide, etc. are used. As a carbon material, the graphites of nongraphitizing carbon ingredients, such as corks and glassy carbon, and the high crystallinity carbon material with which the crystal structure progressed are mentioned, and, specifically, pyrolytic carbon, corks, (pitch coke, needle coke, petroleum coke, etc. and graphite), glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object (what calcinated and carbonized phenol resin, furan resin, etc. at suitable temperature), a carbon fiber, activated carbon, etc. are mentioned.

[0035] In addition, since the graphites of a high crystallinity carbon material have high true density as compared with a nongraphitizing carbon ingredient with low crystallinity, the negative electrode 2 using these graphites as a negative-electrode ingredient has the more high pack density of an active material, and can realize the cell which is a high energy consistency more. Moreover, since the discharge curve is flat, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 which uses these graphites as a negative-electrode ingredient also has the advantage in which there is no energy loss on the occasion of electrical-potential-difference change by electronic equipment, while having a high energy consistency.

[0036] as the binder contained in a negative electrode 2 -- usually -- the negative electrode of this kind of cell -- the well-known binder used for the mixture can be used. moreover, a negative electrode -- to a mixture, a well-known additive etc. may be added if needed.

[0037] the positive electrode with which a positive electrode 3 contains positive active material and a binder -- a mixture is applied on the positive-electrode charge collector 7, and is dried.

[0038] As positive active material, a dope / dedope of a lithium may be possible, and as long as it is a conventionally well-known positive-electrode ingredient containing sufficient quantity of a lithium, you may be any. It is desirable to use the compound metallic oxide which specifically consists of a lithium expressed with a general formula LiMO_2 (however, M contains at least one kind in Co, nickel, Mn, Fe, aluminum, V, and Ti.) and transition metals, the intercalation compound containing a lithium, etc.

[0039] as the binder contained in a positive electrode 3 -- usually -- the positive electrode of this kind of cell -- the well-known binder used for the mixture can be used. moreover, a positive electrode -- to a mixture, a well-known additive etc. may be added if needed.

[0040] Nonaqueous electrolyte dissolves an electrolyte in a non-aqueous solvent, and is prepared.

[0041] When using the graphites of a high crystallinity carbon material as a negative-electrode ingredient, a non-aqueous solvent uses as the main solvent the ethylene carbonate (EC is called hereafter.) which a dielectric constant is comparatively high and is hard to be decomposed, and in order to raise conductivity and to improve a current characteristic, it contains two or more hypoviscosity solvents. Moreover, as a main solvent, the compound which permuted the hydrogen atom of EC by the halogen may be used. As a hypoviscosity solvent, phosphoric ester, such as carboxylate, such as the symmetry or unsymmetrical chain-like carbonates, such as diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and methylpropyl carbonate, and methyl propionate, ethyl propionate, trimethyl phosphate, and phosphoric-acid triethyl, etc. is mentioned.

These hypoviscosity solvents may use one kind independently, and it is also possible to mix two or more kinds and to use.

[0042] Moreover, a better property is acquired by permuting the part with the 2nd component solvent to the compound which permuted the hydrogen atom of EC as a main solvent, or EC by the halogen. As this 2nd component solvent, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy methane, gamma-butyrolactone, a valerolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-dioxolane, a sulfolane, a methyl sulfolane, etc. are mentioned.

[0043] It dissolves in a non-aqueous solvent, as an electrolyte, especially if it is lithium salt which shows ion conductivity, it will not be limited, for example, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , LiCl , LiBr , etc. are mentioned. It is desirable to use LiPF_6 as an electrolyte especially. One kind may be used independently, and these electrolytes can also mix and use two or more kinds.

[0044] As the quality of the material of the cell can 5, Fe, nickel, stainless steel, aluminum, Ti, etc. are mentioned. In order to prevent the corrosion by the electrochemical nonaqueous electrolyte accompanying the charge and discharge of a cell, plating etc. may be performed to this cell can 5.

[0045] In case the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 constituted as mentioned above is produced, the electrode object of the eddy coil former which a laminating is carried out through the separator 4 which consists of a microporous polypropylene film, winds around a longitudinal direction the band-like negative electrode 2 obtained as mentioned above first and the band-like positive electrode 3 many times, and it comes to turn is produced.

[0046] Next, the electrode object is inserted in the electric insulating plate 8 by the pars basilaris ossis occipitalis, and it contains with the iron cell can 5 with which nickel plating is performed inside. And in order to take current collection of a negative electrode 2, the end of the negative-electrode lead 9 which consists of nickel is made to stick to a negative electrode 2 by pressure, and the other end is welded to the cell can 5. Thereby, the cell can 5 will have a negative electrode 2 and a flow, and serves as an external negative electrode of a nonaqueous electrolyte cell. Moreover, in order to take current collection of a positive electrode 3, the end of the positive-electrode lead 10 which consists of aluminum is attached in a positive electrode 3, and the other end is electrically connected with the cell lid 11 through the sheet metal for current cutoff. This sheet metal for current cutoff intercepts a current according to cell internal pressure. Thereby, the cell lid 11 will have a positive electrode 3 and a flow, and serves as an external positive electrode of a nonaqueous electrolyte cell.

[0047] And after pouring in the nonaqueous electrolyte which the non-aqueous solvent was made to dissolve an electrolyte into this cell can 5, and was prepared, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 with which the cell lid 11 was fixed is produced by closing the cell can 5 through the insulating obturation gasket 12 which applied asphalt.

[0048] In addition, the PTC component 14 for this nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 to prevent the temperature rise inside the relief valve equipment 13 for extracting an internal gas, when the pressure inside a cell becomes higher than a predetermined value, and a cell is formed.

[0049] Since it has the negative-electrode ingredient with which a negative electrode 2 consists of a negative-electrode active material, scale-like carbon, and carbon black, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 produced as mentioned above has a high cell capacity, even when charge and discharge are carried out, for example under a low-temperature environment.

[0050] Moreover, since a negative electrode 2 can fully pull out an original capacity when

scale-like carbon contains in the negative-electrode ingredient in 0.1 % of the weight or more and 20% of the weight or less of the range, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1 has a more high cell capacity.

[0051] Furthermore, since internal resistance decreases more and polarization is certainly prevented when carbon black contains in the negative-electrode ingredient in 0.02 % of the weight or more and 2% of the weight or less of the range, even when it has charge and discharge repeated under a low-temperature environment, cell capacity is high [the nonaqueous electrolyte rechargeable battery 1].

[0052] In addition, although the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used nonaqueous electrolyte as an electrolyte was mentioned as the example and the gestalt of operation mentioned above explained it, the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention is not limited to this, is possible also for using a solid electrolyte and a gel electrolyte as an electrolyte, and can be applied also about a primary cell. Moreover, the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention is not limited especially about the configuration, and can make cylindrical, a square shape, a coin mold, a carbon button mold, etc. a thin shape and the various magnitude of large-sized **.

[0053]

[Example] Hereafter, the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention is explained based on a concrete experimental result. In addition, two or more nonaqueous electrolyte rechargeable batteries were produced as an example and an example of a comparison here.

[0054] The <experiment 1> experiment 1 evaluated the difference in the capacity of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery by difference of a negative-electrode ingredient.

[0055] The production approach of example 1 negative electrode is as follows.

[0056] First, the negative-electrode active material was produced. The precursor of a carbon molding object was obtained by carrying out compression molding, after mixing the coal tar system pitch which first serves as a binder to the coal system corks 100 weight section used as a filler at 30 weight ***** and about 100 °C. And after heat-treating this precursor below 1000 °C and considering as a carbon molding object, the binder pitch which carried out melting below 200 °C was infiltrated, and pitch sinking-in / baking process of heat-treating below 1000°C more was repeated several times. Furthermore, after acquiring a graphitization molding object by heat-treating this carbon molding object at 2700 °C among an inert atmosphere, this was made into sample powder by carrying out grinding classification.

[0057] In addition, as a result of this graphitization molding object's performing X diffraction measurement, C shaft microcrystal thickness by which the spacing of a field (002) is 0.337nm and is calculated from a diffraction (002) line was 50.0nm. Moreover, 2.23g /of true density by the pycnometer which uses a butanol as a solvent was [cm] 3, 0.83g /cm³ of bulk density was , and the specific surface area by the Brunauer-Emmet-Teller method was 4.4m²/g. Moreover, the mean particle diameter of the particle size distribution by the laser diffraction method was 31.2 micrometers, 10% particle size of accumulation was 12.3 micrometers, 50% particle size of accumulation was 29.5 micrometers, 90% particle size of accumulation was 53.7 micrometers, and the average of the disruptive strength of a graphite particle was 37.1 kgf(s)/mm.

[0058] Next, the negative-electrode ingredient which comes to mix acetylene black (0.5 % of the weight) with the sample powder (98.5 % of the weight) of the graphitization molding object which is a negative-electrode active material, and scale-like carbon (1.0 % of the weight) as carbon black was prepared. In addition, trade name:KS-15 (Lonza make) was used as scale-like carbon.

[0059] furthermore, the above-mentioned negative-electrode ingredient -- as 90 weight sections and a binder -- polyvinylidene fluoride -- 10 weight sections -- mixing -- a negative electrode -- after preparing a mixture, it distributes in N-methyl pyrrolidone -- making -- a negative electrode -- a mixture -- it considered as the slurry. and this negative electrode -- a mixture -- the band-like negative electrode was produced by carrying out a slit, after applying a slurry to homogeneity, making the band-like copper foil whose thickness it is thin to a negative-electrode charge collector is 10 micrometers dry it and carrying out compression molding by the constant pressure.

[0060] The production approach of a positive electrode is as follows.

[0061] First, it is mixing one mol for 0.5 mols and cobalt carbonate, and calcinating a lithium carbonate at 900 °C among air as positive active material, for 5 hours, and LiCoO_2 was compounded. In addition, X diffraction measurement was performed about the obtained ingredient, and it checked that it was in agreement with the data of LiCoO_2 with which the peak was registered into the JCPDS file.

[0062] Next, after 50% particle size of accumulation which grinds LiCoO_2 and is obtained with a laser diffraction method considered as LiCoO_2 powder which is 15 micrometers, this LiCoO_2 powder (95 % of the weight) and lithium-carbonate powder (5 % of the weight) were mixed, and it considered as mixed powder. and mixed powder -- as 91 weight sections and an electric conduction agent -- a scale-like graphite -- as 6 weight sections and a binder -- polyvinylidene fluoride -- 3 weight sections -- mixing -- a positive electrode -- after preparing a mixture, it distributes in N-methyl pyrrolidone -- making -- a positive electrode -- a mixture -- it considered as the slurry.

[0063] and this positive electrode -- a mixture -- the band-like positive electrode was produced by carrying out a slit, after applying a slurry to homogeneity, making the band-like aluminium foil whose thickness it is thin to a positive-electrode charge collector is 20 micrometers dry it and carrying out compression molding by the constant pressure.

[0064] The electrode object of the eddy coil former which is the outer diameter of 18mm was produced by rolling them about many times, after thickness carries out the laminating of the band-like negative electrode produced as mentioned above and the band-like positive electrode to the order of a negative electrode, a separator 4, a positive electrode, and a separator 4 through the separator 4 which is 25 micrometers and consists of a microporous polyethylene film.

[0065] Next, this electrode object was contained with the iron cell can which performed nickel plating. And the electric insulating plate was arranged in electrode object vertical both sides, the positive-electrode lead made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector, it welded to the cell lid, the negative-electrode lead made from nickel was drawn from the negative-electrode charge collector, and it welded to the cell can.

[0066] And the electrolytic solution which dissolved LiBF_4 in the solution which mixed ethylene carbonate and dimethyl carbonate by 1 to 1 so that it might become with 1 mol/l was poured in into the cell can. Subsequently, the cell lid was fixed to the relief valve equipment and the PTC component list which have a current cutoff device, and the airtightness in a cell was made to hold by closing a cell can through the insulating obturation gasket which applied the front face with asphalt.

[0067] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery whose diameter is 18mm and whose height is 65mm as mentioned above was produced.

[0068] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the negative-electrode ingredient which consists only of an example of comparison 1 negative-electrode active material.

[0069] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the negative-electrode ingredient which comes to mix an example of comparison 2 negative-electrode active material (99.5 % of the weight), and carbon black (0.5 % of the weight).

[0070] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the negative-electrode ingredient which comes to mix an example of comparison 3 negative-electrode active material (99.0 % of the weight), and scale-like carbon (1.0 % of the weight).

[0071] The termination electrical potential difference performed constant-current charge of 4 hours to 4.2V to the bottom of 23°C environment first to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 1 produced as mentioned above and the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison, having used the charging current as 0.5A. And the discharge current was set to 0.3A under 23°C environment, and the termination electrical potential difference performed constant-current discharge to 2.75V, and measured initial cell capacity.

[0072] Next, the termination electrical potential difference performed constant-current charge of 2.5 hours to 4.2V to the bottom of 23°C environment, having used the charging current as 1.0A. Then, after leaving it under 23°C environment for 3 hours, the alternating current impedance was measured having used applied voltage as 10mV having used the frequency as 1kHz, and the internal resistance of a cell was measured.

[0073] Furthermore, the discharge current was set to 0.7A under -25°C environment, and the termination electrical potential difference performed constant-current discharge to 2.75V, and measured the cell capacity in -25°C.

[0074] The above measurement result and the content of the scale-like carbon in a negative-electrode ingredient and carbon black are doubled, and it is shown in Table 1.

[0075]

[Table 1]

	Scale-like carbon (wt%)	carbon black (wt%)	Internal resistance (mΩ)	cell capacity (initial) (Wh)	cell capacity (-25°C) (Wh)
Example 1	1.0	0.5	55	5.32	1.90
Comp. 1	0	0	86	5.00	1.50
Comp. 2	0	0.5	71	4.95	1.79
Comp. 3	1.0	0	81	5.21	1.48

[0076] Internal resistance reduced the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 1 equipped with the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a negative-electrode active material, scale-like carbon, and carbon black, and it was understood that initial cell capacity is high and the cell capacity in -25 °C is also high so that clearly from Table 1.

[0077] On the other hand, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 1 of a comparison equipped with the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists only of a negative-electrode active material was understood that internal resistance is high, initial cell capacity is low, and the cell capacity in -25 °C is also low. Moreover,

the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 2 of a comparison equipped with the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a negative-electrode active material and carbon black was understood that initial cell capacity is low, although internal resistance decreased and the cell capacity in -25 °C is improved. Furthermore, although initial cell capacity of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 3 of a comparison equipped with the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a negative-electrode active material and scale-like carbon was improving, it was understood that internal resistance is high and the cell capacity in -25 °C is low.

[0078] Therefore, even if the nonaqueous electrolyte rechargeable battery was the case where charge and discharge were carried out under a low-temperature environment by having the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a negative-electrode active material, scale-like carbon, and carbon black, it was understood that capacity is high.

[0079] The <experiment 2> experiment 2 set constant the content of the carbon black made to contain in a negative-electrode ingredient, and evaluated the cell property at the time of changing the content of scale-like carbon.

[0080] Example 2 · example 9 carbon black was considered as mixing 0.5% of the weight, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the negative-electrode ingredient which mixed a negative-electrode active material and scale-like carbon as shown in Table 2.

[0081] About the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of an example 2 to the example 9 produced as mentioned above, initial cell capacity, the internal resistance of a cell, and the cell capacity in -25°C were measured like the approach mentioned above.

[0082] The above measurement result and the content of the scale-like carbon in a negative-electrode ingredient and carbon black are doubled, and it is shown in Table 2.

[0083]

[Table 2]

	Negative electrode Carbon material (wt%)	Scale-like carbon (wt%)	carbon black (wt%)	Internal resistance (mΩ)	cell capacity (Initial) (Wh)	cell capacity (-25°C) (Wh)
Example 2	99.4	0.1	0.5	65	5.08	1.83
Example 3	99.3	0.2	0.5	62	5.16	1.86
Example 4	99.0	0.5	0.5	58	5.27	1.89
Example 5	98.0	1.5	0.5	53	5.37	1.90
Example 6	95.5	4.0	0.5	51	5.37	1.85
Example 7	91.5	8.0	0.5	50	5.30	1.78
Example 8	79.5	20	0.5	49	5.03	1.50
Example 9	69.5	30	0.5	49	4.80	1.16

[0084] Internal resistance decreased as compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 2 (Table 1) of a comparison with which scale-like carbon does not contain the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 2 which scale-like carbon

contains 0.1% of the weight in the negative-electrode ingredient in the negative-electrode ingredient, and Table 2 showed that initial cell capacity was high and the cell capacity in -25 °C was also high.

[0085] Moreover, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 8 which scale-like carbon contains 20% of the weight in the negative-electrode ingredient was understood that initial cell capacity is more high as compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 9 which scale-like carbon contains 30% of the weight, and the cell capacity in -25 °C is more high in the negative-electrode ingredient.

[0086] therefore, ***** to which scale-like carbon contains a nonaqueous electrolyte rechargeable battery in a negative-electrode ingredient in 0.1 % of the weight or more and 20% of the weight or less of the range -- since the negative electrode pulled out an original capacity more, things showed that cell capacity was more high.

[0087] The <experiment 3> experiment 3 set constant the content of the scale-like carbon made to contain in a negative-electrode ingredient, and evaluated the cell property at the time of changing the content of carbon black.

[0088] An example 10 - example 16 scale-like carbon were considered as mixing 1.0% of the weight, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the negative-electrode ingredient which mixed a negative-electrode active material and carbon black as shown in Table 3.

[0089] About the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of an example 10 to the example 16 produced as mentioned above, initial cell capacity, the internal resistance of a cell, and the cell capacity in -25 °C were measured like the approach mentioned above.

[0090] The above measurement result and the content of the scale-like carbon in a negative-electrode ingredient and carbon black are doubled, and it is shown in Table 3.

[0091]

[Table 3]

	Negative electrode Carbon material (wt%)	Scale-like carbon (wt%)	carbon black (wt%)	Internal resistance (mΩ)	cell capacity (initial) (Wh)	cell capacity (-25°C) (Wh)
Example 10	98.98	1.0	0.02	72	5.24	1.85
Example 11	98.9	1.0	0.1	65	5.28	1.78
Example 12	98.8	1.0	0.2	60	5.30	1.85
Example 13	98.0	1.0	1.0	49	5.32	1.91
Example 14	97.5	1.0	1.5	46	5.29	1.90
Example 15	97.0	1.0	2.0	44	5.23	1.86
Example 16	96.0	1.0	3.0	42	5.07	1.75

[0092] It turned out that internal resistance reduces the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 10 which carbon black contains 0.02% of the weight in the negative-electrode ingredient as compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 3 (Table 1) of a comparison which carbon black does not contain in the negative-electrode ingredient, its initial cell capacity is high, and its cell capacity in -25 °C is

higher than Table 3.

[0093] Moreover, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 15 which carbon black contains 2.0% of the weight in the negative-electrode ingredient was understood that initial cell capacity is more high as compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the example 16 which carbon black contains 3.0% of the weight, and the cell capacity in -25 °C is more high in the negative-electrode ingredient.

[0094] therefore, ***** to which carbon black contains a nonaqueous electrolyte rechargeable battery in a negative-electrode ingredient in 0.02 % of the weight or more and 2% of the weight or less of the range -- since internal resistance decreased more and polarization was certainly prevented by things, even if it was the case where charge and discharge were carried out under a low-temperature environment, it turned out that cell capacity is more high.

[0095]

[Effect of the Invention] Since it has the negative electrode which has the negative-electrode ingredient which consists of a positive electrode, a negative-electrode active material and scale-like carbon, and carbon black, and the electrolyte, even when charge and discharge are carried out, for example under a low-temperature environment, cell capacity is high [the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention], so that clearly also from the above explanation.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

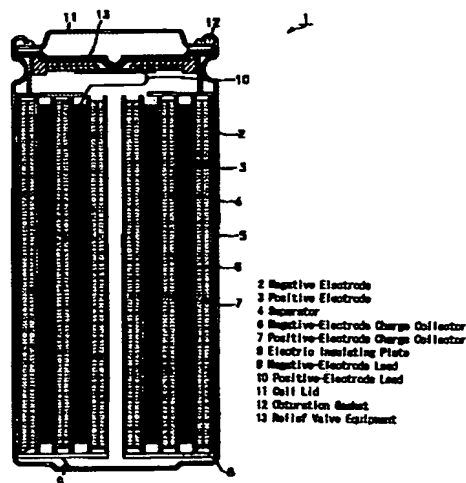
[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the example of 1 configuration of a cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[Description of Notations]

0 Nonaqueous Electrolyte Rechargeable Battery, 2 Negative Electrode, 3 Positive Electrode, 4 Separator, 5 Cell Can, 6 Negative-Electrode Charge Collector, 7 Positive-Electrode Charge Collector, 8 Electric Insulating Plate, 9 Negative-Electrode Lead, 10 Positive-Electrode Lead, 11 Cell Lid, 12 Insulating Obturation Gasket, 13 Relief Valve Equipment, 14 PTC Component

[Drawing 1]



*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.** shows the word which can not be translated.**

3.In the drawings, any words are not translated.